

**ANATASE TITANIUM DIOXIDE AND METHOD OF PREPARING IT**

1. W1163-03

Patent number: JP8225324  
Publication date: 1996-09-03  
Inventor: FOULGER DAVID LEIGHTON (GB); PIERI SERGIO (IT); NENCINI PIERGIORGIO (IT)  
Applicant: TIOXIDE GROUP SERVICES LTD (GB)  
Classification:  
- international: C01G23/053  
- european:  
Application number: JP19960007591 19960119  
Priority number(s): GB19950001086 19950120

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : EP0722905 (A1);US5630995 (A1);GB2297082 (A);FI960278 (A);EP0722905 (B1)

Abstract not available for JP8225324

Abstract of corresponding document: **EP0722905**

A process for preparing anatase titanium dioxide by precipitating hydrous titanium oxide in the absence of added nuclei from a solution of titanium sulphate containing the equivalent of 200 to 300 grams TiO<sub>2</sub> per litre and having an acid to titanium ratio in the range 1.6:1 to 2.2:1, the precipitation being induced by the addition of 5 to 35 parts water per 100 parts titanium sulphate solution. The hydrous titanium oxide is calcined in the presence of an amount of potassium compound equivalent to between 0.20 and 0.60 weight per cent calculated as K<sub>2</sub>O based on TiO<sub>2</sub> and between 0.15 and 0.55 weight per cent phosphorus calculated as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based on TiO<sub>2</sub>. The hydrous titanium oxide is subjected to calcination in a process having a specified thermal profile. The product of the process is anatase titanium dioxide having an average crystal size larger than conventionally prepared anatase. Said product is easily milled to form a product with a high single crystal fraction.

Claims of corresponding document: **EP0722905**

1. A process for the preparation of anatase titanium dioxide comprising precipitating hydrous titanium oxide from an aqueous solution of a titanium sulphate in the absence of added nuclei and subjecting the hydrous titanium oxide to calcination characterised in that the titanium sulphate solution has a concentration equivalent to from 200 to 300 grams TiO<sub>2</sub> per litre and a ratio by weight of sulphate to titanium between 1.6:1 and 2.2:1 expressed as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub>, the precipitation of hydrous titanium oxide is induced by the addition of water to the titanium sulphate solution in an amount between 5 and 35 parts of water per 100 parts of titanium sulphate solution by weight, the precipitated hydrous titanium oxide is separated from the aqueous solution and subjected to calcination in the presence of a potassium compound and a phosphorus compound, the potassium compound being present in an amount equivalent to between 0.20 and 0.60 per cent by weight potassium oxide calculated as K<sub>2</sub>O with respect to TiO<sub>2</sub> and the phosphorus compound being present in an amount equivalent to between 0.15 and 0.55 per cent by weight phosphorus oxide calculated as

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225324

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 23/053

C 0 1 G 23/053

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-7591

(22) 出願日 平成8年(1996)1月19日

(31) 優先権主張番号 9 5 0 1 0 8 6 4

(32) 優先日 1995年1月20日

(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 591143168

チオクサイド グループ サービシズ  
リミテッドイギリス国 ダブリュ 14, 0 キューエル  
ロンドン, ハンマースミス ロード  
137-143, リンカーン ハウス

(72) 発明者 デビッド レイトン フォウルガー

イギリス国クリーブランド, ストックトン  
オン ティーズ, フェアーフィールド,  
サッドバージ グロウプ 8

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アナターゼ二酸化チタン及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 結晶サイズの大きいアナターゼ二酸化チタンとその製法を提供する。

【解決手段】 硫酸チタン水溶液から、添加核なしで含水酸化チタンを沈降させ、含水酸化チタンをか焼することから成り、かつ硫酸チタン水溶液は200～300 g  $\text{TiO}_2$  / l の濃度を有し、硫酸塩対チタンの重量比は  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{TiO}_2$  で表し1.6 : 1～2.2 : 1であり、含水酸化チタンの沈降は硫酸チタン水溶液100重量部当り水5～35重量部の量で硫酸チタン水溶液に水を添加し誘導し、沈降含水酸化チタンを前記水溶液から分離し、カリウム化合物とリン化合物の存在下でか焼し、カリウム化合物は  $\text{TiO}_2$  に対して  $\text{K}_2\text{O}$  として計算したカリウム酸化物0.20～0.60重量%の量で存在し、リン化合物は  $\text{TiO}_2$  に対して  $\text{P}_2\text{O}_5$  として計算したリン酸化物0.15～0.55重量%の量で存在し、か焼は特定の温度プロファイルを持つ、アナターゼ二酸化チタンの製法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ二酸化チタンの製法において、硫酸チタンの水溶液から、添加核の不存在下で含水酸化チタンを沈降させ、次いで、前記含水酸化チタンをか焼することから成り、しかも、前記の硫酸チタン水溶液は、 $200 \sim 300 \text{ g TiO}_2$  /リットルに等しい濃度を有し、硫酸塩対チタンの重量比は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{TiO}_2$  で表して1.6:1~2.2:1であり、前記の含水酸化チタンの沈降は、硫酸チタン水溶液100重量部当り、水5~35重量部の量で、前記硫酸チタン水溶液に水を添加することによって誘導し、前記沈降含水酸化チタンを前記水溶液から分離し、次いで、カリウム化合物及びリン化合物の存在下でか焼し、前記カリウム化合物は、 $\text{TiO}_2$  に対して、 $\text{K}_2\text{O}$ として計算したカリウム酸化物0.20~0.60重量%に等しい量で存在し、また、前記リン化合物は、 $\text{TiO}_2$  に対して、 $\text{P}_2\text{O}_5$ として計算したリン酸化物0.15~0.55重量%に等しい量で存在し、前記か焼の温度プロフィールは、 $460^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲のガス温度を有する第1か焼領域の中に前記チタン酸化物が導入され、次いで、 $650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲のガス温度を有する第2か焼領域へ進み、第1領域と第2領域とを通過することによって、220~260分間に渡り、 $650^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱され、更に、第3領域中で20~60分間に渡り、 $740^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱され、また、第4領域中で50~90分間に渡り、 $845^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱され、更に、第5領域中で30~70分間に渡り、 $900^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱され、次いで最終的に、第6領域中で70~130分間に渡り、 $930^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱されるようなものである、上記製法。

【請求項2】 水を硫酸チタンに添加し、次いで、その硫酸チタンの溶液を $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に保持する、請求項1に記載の製法。

【請求項3】 硫酸チタン溶液に水を、10~20分間に渡って添加する、請求項1又は2に記載の製法。

【請求項4】 水を添加した後、硫酸チタン溶液を200~400分間の間、 $90^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲の温度に維持する、請求項1~3のいずれか1項に記載の製法。

【請求項5】 第1か焼領域の中に導入した沈降含水チタン酸化物が、 $\text{TiO}_2$  40~55重量%を含有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の製法。

【請求項6】 か焼の間、アルミニウム化合物が、 $\text{TiO}_2$  の重量に基づき $\text{Al}_2\text{O}_3$ として計算して0.2重量%以下の量で存在する、請求項1~5のいずれか1項に記載の製法。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか1項に記載の製法によって製造される、 $0.20 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の範囲

の平均結晶サイズを有するアナターゼ二酸化チタン。

【請求項8】 結晶サイズの幾何学的重量の標準偏差が、1.30~1.50の範囲である、請求項7に記載のアナターゼ二酸化チタン。

【請求項9】  $0.20 \mu\text{m}$ よりも大きい平均結晶サイズと、 $0.29 \mu\text{m}$ 未満の平均粒径とを有するアナターゼ二酸化チタン。

【請求項10】  $0.25 \sim 0.27 \mu\text{m}$ の範囲の平均結晶サイズと、 $0.27 \sim 0.29 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径とを有する、請求項9に記載のアナターゼ二酸化チタン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二酸化チタン、特に結晶サイズの大きいアナターゼ二酸化チタンの調製に関する。

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0002】二つの型の顔料、アナターゼ二酸化チタンと、一層利用価値があつて技術的に重要なルチル二酸化チタンとを製造する、いわゆる「硫酸塩法」による二酸化チタン顔料の製造は、十分に確立されてきた。

【0003】ルチル二酸化チタンの顔料特性によって、この顔料は好ましいものになる。しかし、アナターゼは白色度と明度とが一層高く、このことはある種の用途において重要である。

【0004】従つて、少なくとも幾つかの顔料特性が改善されたアナターゼ二酸化チタンを製造することができるなら、それは有益なことである。特に、従来入手可能であつたアナターゼ二酸化チタンより結晶サイズの大きいアナターゼ二酸化チタンは、今日、望ましいものとして認識されている。

【0005】硫酸塩法では、チタン含有鉱石を濃硫酸で温浸し(digeste)、次いで、得られたケーキを弱酸又は水で溶解して硫酸チタンの溶液を生成する。次いで、この硫酸チタンを加水分解し、核を慎重に添加する(メクレンブルグ法(Mecklenburg process))か、又は水の添加によって前記溶液内に核を誘導する(ブルメンフェルト法(Blumenfeld process))かによって、含水酸化チタンを沈降させる。核を添加して大結晶のアナターゼを製造する方法は、最近、英国公報(GB)2247009号明細書に記述された。本発明は、ブルメンフェルト法を使用しないで、類似生成物を製造する代替法を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】本発明によるアナターゼ二酸化チタンの製造方法は、硫酸チタンの水溶液から、添加核の不存在下で含水酸化チタンを沈降させ、次いで、前記含水酸化チタンをか焼することから成り、しかも、前記の硫酸チタン水溶液は、 $200 \sim 300 \text{ g TiO}_2$  /リットルに等しい濃度を有し、硫酸塩対チタンの重量比は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{TiO}_2$  で表して1.6:1~2.2:1であり、

3

含水酸化チタンの沈降は、硫酸チタン水溶液100重量部当り、水5〜35重量部の量で、前記硫酸チタン水溶液に水を添加することによって誘導し、前記沈降含水酸化チタンを前記水溶液から分離し、次いで、カリウム化合物及びリン化合物の存在下で焼し、前記カリウム化合物は、 $TiO_2$  に対して、 $K_2O$  として計算したカリウム化合物0.20〜0.60重量%に等しい量で存在し、また、前記リン化合物は、 $TiO_2$  に対して、 $P_2O_5$  として計算したリン化合物0.15〜0.55重量%に等しい量で存在し、前記のか焼の温度プロファイルは、460°C〜600°Cの範囲のガス温度を有する第1か焼領域の中にチタン酸化物が導入され、次いで、650°C〜700°Cの範囲のガス温度を有する第2領域へ進み、第1か焼領域と第2領域とを通過することによって、220〜260分間に渡り、650°C〜700°Cの範囲の温度まで加熱され、更に、第3領域中で20〜60分間に渡り、740°C〜800°Cの範囲の温度まで加熱され、また、第4領域中で50〜90分間に渡り、845°C〜900°Cの範囲の温度まで加熱され、更に、第5領域中で30〜70分間に渡り、900°C〜950°Cの範囲の温度まで加熱され、次いで最終的に、第6領域中で70〜130分間に渡り、930°C〜1020°Cの範囲の温度まで加熱されるような温度プロファイルである。

【0007】この方法は、従来の「硫酸塩法」によって生成されるアナターゼ二酸化チタンよりも平均結晶サイズの一層大きいアナターゼを生成するために見出された。

【0008】硫酸チタンの溶液を形成するためには、適切なあらゆるチタン含有鉱石を使用することができる。典型的な鉱石はイルメナイト(ilmenite)又はスラグ(slag)である。これらの鉱石を濃硫酸で温浸して温浸ケーキを生成し、次いで、前記温浸ケーキを水又は希酸で溶解して硫酸チタンの溶液を生成する。

【0009】硫酸鉄、硫酸チタン、硫酸及び他の不純物を含有するこの溶液は通常、還元剤で処理して濾過し、次いで、本発明に従って加水分解する。

【0010】本発明によると、硫酸チタンは加水分解前には、 $TiO_2$  1リットル当り200〜300gに等しい濃度を有し、初期に調製した溶液は、必要ならば、この濃度に調整する。その濃度は好ましくは、 $TiO_2$  1リットル当り230〜270gの範囲である。

【0011】使用される硫酸チタンは、硫酸塩対チタンの重量比が1.60:1〜2.20:1の範囲であるような組成を有する。二酸化チタン業界で一般に行われているように、この比は $H_2SO_4$  の重量対 $TiO_2$  の重量の比として表される。この比は好ましくは、1.70:1〜1.95:1の範囲であり、一層好ましくは、1.80:1〜1.85:1の範囲である。

【0012】前記硫酸チタン溶液を加水分解して含水チ

4

タン酸化物を生成することは、水の添加によって引き起こされる。その添加の間、前記硫酸チタンは高温に保持する。前記硫酸チタン溶液の温度は好ましくは、80°C〜100°Cであり、更に好ましくは90°C〜100°Cである。

【0013】硫酸チタン溶液100部当り5〜35重量部の量で水を添加する。水の量は好ましくは、硫酸チタン溶液100重量部当り18〜25重量部である。水は通常、2〜3分間に渡って硫酸チタンに添加する。典型的なプラント規模のバッチでは、10〜20分間が一般的である。

【0014】水を添加した後、硫酸チタン溶液は通常、加水分解が完了する時間の間、沈降のために選定した温度に保持する。その溶液は通常、200〜400分間、典型的には200〜250分間の間90°C〜110°Cの温度に保持する。

【0015】次いで、真空ろ過、圧力ろ過等のいかなる適切な手段を用いてもよいが、沈降済み含水チタン酸化物を硫酸チタン溶液の残渣から分離する。ろ過後、ろ過ケーキは通常、水で洗浄し、次いで、少量の希酸又は他の適切な反応物(reagents)で浸出する。分離、洗浄の後、湿気のあるろ過ケーキは典型的には $TiO_2$  40〜55重量%を含有する。

【0016】次いで、このろ過ケーキは、後続のか焼工程の間に、乾燥させる。か焼は、少なくとも1種のカリウム化合物及び少なくとも1種のリン化合物の存在下で行う。これら化合物は好都合なあらゆる形態で添加するが、典型的には、湿ったろ過ケーキへ濃縮溶液として、又はか焼炉へ供給物として添加する。

【0017】使用するカリウム化合物の量は、 $TiO_2$  に対し、 $K_2O$  として計算して0.20〜0.60重量%である。その量は好ましくは、 $TiO_2$  に対し、 $K_2O$  0.30〜0.50重量%である。適切なカリウム化合物には、硫酸カリウム及び塩化カリウムが含まれるが、水酸化カリウムは好都合であり、好ましい化合物である。

【0018】使用するリン化合物の量は、 $TiO_2$  に対し、 $P_2O_5$  として計算して0.15〜0.55重量%である。その量は好ましくは、 $TiO_2$  に対し、 $P_2O_5$  0.20〜0.50重量%である。アルカリ金属のリン酸塩又はリン酸アンモニウムは適切なリン化合物であるが、好ましい化合物はリン酸である。

【0019】か焼の間、所望により、他の化合物を存在させてもよい。例えば、少量の(例えば、 $TiO_2$  に対し、 $Al_2O_3$  0.2重量%以下に等しい量の)アルミニウム化合物を添加して、ニオブ化合物等の痕跡不純物によって最終のアナターゼに生じるあらゆる色彩を修正することができる。しかし、アナターゼのルチルへの転化を促進するいかなる化合物も、添加するのは避けるべきである。

5

【0020】か焼プロフィルの制御は、本発明の重要な特徴である。チタン酸化物は、好ましくは通常の周囲温度で湿った粉末として、 $460^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ のガス温度を有する第1か焼領域の中に導入する。その温度は好ましくは、 $460^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ である。その第1領域で、チタン酸化物を加熱し乾燥する。次いで、チタン酸化物は、ガス温度が $650^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲にある第2か焼領域へ進める。チタン酸化物がこれら2つの領域を通過するとき、 $220\sim 260$ 分間に渡って、 $650^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで前記チタン酸化物を加熱する。チタン酸化物は好ましくは、 $670^{\circ}\text{C}\sim 690^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。また、好ましい加熱時間は $230\sim 250$ 分間である。次いで、チタン酸化物は、第3領域へ進める。第3領域でチタン酸化物を、 $20\sim 60$ 分間に渡って、 $740^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。第3領域でチタン酸化物は好ましくは、 $750^{\circ}\text{C}\sim 770^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。また、好ましい加熱時間は $20\sim 40$ 分間である。次いで、第4領域でチタン酸化物は、 $50\sim 90$ 分間に渡って、 $845^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。チタン酸化物は好ましくは、 $860^{\circ}\text{C}\sim 890^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。また、好ましい加熱時間は $50\sim 70$ 分間である。第5領域でチタン酸化物は、 $30\sim 70$ 分間に渡って、 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで更に加熱する。チタン酸化物は好ましくは、 $920^{\circ}\text{C}\sim 940^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで加熱する。また、好ましい加熱時間は $30\sim 50$ 分間である。最終的に、第6領域でチタン酸化物は、 $70\sim 130$ 分間に渡って、 $930^{\circ}\text{C}\sim 1020^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度まで持ってくる。第6領域の端部におけるチタン酸化物の温度は好ましくは、 $970^{\circ}\text{C}\sim 1010^{\circ}\text{C}$ であり、第6領域での好ましい時間は $70\sim 90$ 分間である。

【0021】か焼からの生成物は冷却し、次いで、二酸化チタン顔料業界で従来より使用された処理を行う。例えば、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の元素の含水酸化物で被覆することができる。また、前記生成物は、ポリオール、アルカノールアミン、シロキサン等の有機化合物で処理してもよい。例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、トリエタノールアミン又はジメチルシロキサンで処理してもよい。

【0022】生成物は通常、 $0.20\sim 0.30\mu\text{m}$ の範囲の平均結晶サイズを有する。好ましい生成物は、 $0.25\sim 0.30\mu\text{m}$ の範囲の平均結晶サイズを有し、最も好ましい生成物は、 $0.25\sim 0.27\mu\text{m}$ の範囲の平均結晶サイズを有する。前記結晶サイズの幾何学的重量の標準偏差は通常、 $1.30\sim 1.50$ の範囲であり、しばしば $1.35\sim 1.40$ の範囲である。なお、結晶サイズは通常、対数正規分布に従う。

【0023】英国公報(GB)第2247009号明細書の

6

生成物と比較すると、本発明の生成物は比較的容易に粉末化することができることが分かった。従って、粉碎(milling)によって、大きな単結晶片(single crystal fraction)を有する(即ち、平均粒径が平均結晶サイズよりもほんの僅か大きい)生成物を生成することができる。特に、本発明の方法によって、平均結晶サイズが $0.20\mu\text{m}$ よりも大きく、かつ平均粒径が $0.29\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.28\mu\text{m}$ 未満であるアナターゼ酸化チタンを生成する方法が提供される。粉碎によって形成される好ましい生成物では、平均結晶サイズは $0.25\sim 0.27\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ平均粒径は $0.27\sim 0.29\mu\text{m}$ の範囲である。

【0024】通常、生成物の少なくとも90重量%はアナターゼの結晶形であり、好ましくは少なくとも95重量%がアナターゼ形である。

【0025】

【発明の効果】本発明の非被覆生成物は、紙、紙のコーティング及び化粧品を製造するのに有用であり、また食物添加剤として有用である。被覆生成物は、塗料、特にエマルジョン塗料のために、またインク、放射線加硫コーティング、ゴム及びプラスチックのために有用である。本発明の生成物の隠ぺい力は、平均結晶サイズが小さく、かつ生成物の白色度と輝度とがルチル以上に改善されている、従来のアナターゼ生成物と比べて通常、改善される。生成物は、光沢剤と共に用いたとき、特に有用である。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明を次の例によって説明する。

実施例

1リットル当たり $\text{TiO}_2$  250g、及び酸対チタンの重量比1.82と同等量を含む硫酸チタンの水溶液を、硫酸チタン100重量部当たり水20.5重量部の比で水を添加することによって加水分解した。水は、15分間に渡って $90^{\circ}\text{C}$ の温度で硫酸チタン水溶液に添加した。加水分解が完了したとき、その混合物を220分間、 $90^{\circ}\text{C}$ の温度に維持した。沈降チタン酸化物は、モーレ・フィルタ(Moore filter)を用いたろ過によって分離し、次いで、加圧ろ過器で更に脱水した。

【0027】ろ過ケーキを、1時間当たり2.9トンのろ過ケーキの送り速度でか焼機まで送った。リン酸及び水酸化カリウムの濃厚溶液を、 $\text{TiO}_2$ に対して $\text{K}_2\text{O}$  0.30重量%及び $\text{P}_2\text{O}_5$  0.39重量%を導入するのに十分な速度で、か焼機供給物に添加した。ろ過ケーキを導入した領域の平均ガス温度は $524^{\circ}\text{C}$ であり、この領域中で二酸化チタンを加熱し、次いで、第2領域中で $680^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、この2つの領域中での平均滞留時間は合わせて240分間であった。次いで、二酸化チタンを第3領域中で30分間に渡って $750^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、第4領域中で60分間に渡って $880^{\circ}\text{C}$

7

8

Cまで加熱し、第5領域中で40分間に渡って925°Cまで加熱し、次いで、第6領域中で更に80分間滞留させた後、985°Cの温度で焼機から最終的に取り出した。

【0028】最終生成物は、0.25μmの平均結晶サ

イズを有し、かつ99%がアナターゼ結晶形であることが分かった。標準配合表を使用してアルミナ及びシリカで被覆した後、それを使用して、類似の無機被覆を有する従来のアナターゼ顔料で作った塗料よりも優れた隠ぺい力を有するエマルション塗料を製造した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ビアー ジョルジオ ネンシニ  
イタリア国フォロニカ (ジーアール),  
ピア トグリアティ ナンバー 4

(72)発明者 セルジオ ビエリ  
イタリア国フォロニカ (ジーアール),  
ピア パレルモ ナンバー 61